

1/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02797809 **Image available**
SUPERCONDUCTING WIRE

PUB. NO.: 01-095409 [JP 1095409 A]
PUBLISHED: April 13, 1989 (19890413)
INVENTOR(s): KANEKO AKIRA
APPLICANT(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [000582] (A Japanese Company
 or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 62-251037 [JP 87251037]
FILED: October 05, 1987 (19871005)
INTL CLASS: [4] H01B-012/02
JAPIO CLASS: 41.5 (MATERIALS -- Electric Wires & Cables); 13.3 (INORGANIC
 CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 23.1 (ATOMIC POWER --
 General); 26.1 (TRANSPORTATION -- Railways); 28.2 (SANITATION
 -- Medical)
JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY)
JOURNAL: Section: E, Section No. 793, Vol. 13, No. 330, Pg. 135, July
 25, 1989 (19890725)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve the stability of a superconductor expressed by $\text{MBa}(\text{sub } 2)\text{Cu}(\text{sub } 3)\text{O}(\text{sub } 7-\delta)$ and enhance the characteristics thereof by enclosing the outside of the superconductor with the perovskite oxide of $\text{ABO}(\text{sub } 3)$ type and enclosing the outside thereof with a metal body.

CONSTITUTION: A superconducting wire 1 is so constituted that the perovskite oxide 3 of $\text{ABO}(\text{sub } 3)$ type surrounds the external surface of an oxide superconductor 2 having the composition expressed by $\text{MBa}(\text{sub } 2)\text{Cu}(\text{sub } 3)\text{O}(\text{sub } 7-\delta)$ ($0 < \delta < 1$), the external surface thereof is surrounded by a metal body 4 in cross section, and the whole structure is formed into a wire material. In this case, M stands for at least one of Y, La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Sr. According to the aforesaid constitution, the oxide superconductor of $\text{MBa}(\text{sub } 2)\text{Cu}(\text{sub } 3)\text{O}(\text{sub } 7-\delta)$ type that is conventionally difficult to be formed into a wire material, is used and can be easily formed into a wire material with the a-b axis plane for embodying the superconductivity thereof aligned with an axial direction. And the stability of the superconductor is improved and the characteristics thereof can be enhanced.

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-095409

(43)Date of publication of application : 13.04.1989

(51)Int.Cl.

H01B 12/02

(21)Application number : 62-251037

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1987

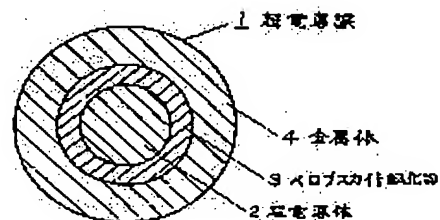
(72)Inventor : KANEKO AKIRA

(54) SUPERCONDUCTING WIRE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the stability of a superconductor expressed by $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ and enhance the characteristics thereof by enclosing the outside of the superconductor with the perovskite oxide of ABO_3 type and enclosing the outside thereof with a metal body.

CONSTITUTION: A superconducting wire 1 is so constituted that the perovskite oxide 3 of ABO_3 type surrounds the external surface of an oxide superconductor 2 having the composition expressed by $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ($0 < d < 1$), the external surface thereof is surrounded by a metal body 4 in cross section, and the whole structure is formed into a wire material. In this case, M stands for at least one of Y, La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Sr. According to the aforesaid constitution, the oxide superconductor of $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ type that is conventionally difficult to be formed into a wire material, is used and can be easily formed into a wire material with the a-b axis plane for embodying the superconductivity thereof aligned with an axial direction. And the stability of the superconductor is improved and the characteristics thereof can be enhanced.



⑫ 公開特許公報(A)

平1-95409

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 B 12/02

識別記号

Z A A

庁内整理番号

8623-5E

⑭ 公開 平成1年(1989)4月13日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 超電導線

⑯ 特 願 昭62-251037

⑰ 出 願 昭62(1987)10月5日

⑱ 発 明 者 金 子 彰 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
⑳ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

超電導線

2、特許請求の範囲

(1) 化学式 $M B a_2 C u_3 O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)

で示される超電導体の外側を $A B O_3$ 型のペロブスカイト酸化物が囲み、このペロブスカイト酸化物の外側を金属体が囲む断面形状を有することを特徴とする超電導線。

(2) 超電導体がその内部に金属体を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の超電導線。

(3) 超電導体がその内部に金属体と、この金属体の外周を囲んだ $A B O_3$ 型のペロブスカイト酸化物とを有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の超電導線。

(4) 超電導体が化学式 $M B a_2 C u_3 O_{7-\delta}$ で示され、MがY, La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Srのうち、少なくとも1種類であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の超電導

線。

(5) 化学式 $M B a_2 C u_3 O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)

で示される超電導体の外側を $A B O_3$ 型のペロブスカイト酸化物が囲み、このペロブスカイト酸化物の外側を金属体が囲む断面形状を有する超電導素体が形成され、この複数本に束ねた超電導素体の外側を金属体が囲む断面形状を有することを特徴とする超電導線。

(6) 超電導体が化学式 $M B a_2 C u_3 O_{7-\delta}$ で示された、MがY, La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Srのうち、少なくとも1種類であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の超電導線。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、超電導磁石、核融合、エネルギー密蔵、医療用NMR-CTおよび磁石浮上列車等の分野で利用する超電導線に関する。

従来の技術

超電導性を示す物質は非常に多く、大半の元素、

合金、化合物、それに金属酸化物等を加えると数百種類に及ぶ。このうち、高磁界を発生する超電導コイル用として線材化が試みられ、 $Nb-Ti$ 、 Nb_3Sn 、 V_3Ga 、 Nb_3Al 等によって作製された超電導線が実用に供されている。しかし、これらの線材は臨界温度(T_c)がそれぞれ10K、18.3K、16.5K、18.8Kと非常に低く、実際に使用する場合、高価な液体ヘリウムで冷却する必要があった。

このような状況において、最近、酸化物の高温超電導体が発見され、その臨界温度が飛躍的に上昇し、液体窒素温度77Kを超える100K近くを示すものが現われた。この物質は化学式 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ で表わされることが明らかになっており、YをLu、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Gdなどの希土類元素に替えても殆ど同等の臨界温度(T_c)を示すことが確認されている。その結晶構造は CuO_6 八面体を含むペロブスカイト類似構造を持ち、酸素欠損が超電導に重要な役割を果たすことが知られているが、酸素欠損の位置、欠損量に関し

るもので、超電導性の発現するa-b軸平面を超電導線の軸方向に一致させ、安定性を改善し、その特性を向上させることができるようにした超電導線を提供することを目的とするものである。

問題点を解決するための手段

上記問題点を解決するための本発明の第1番目の技術的手段は、化学式 $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)で示される超電導体の外側を ABO_3 型のペロブスカイト酸化物が囲み、このペロブスカイト酸化物の外側を金属体が囲む断面形状に形成されたものである。また、本発明の第2番目の技術的手段は、化学式 $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)で示される超電導体の外側を ABO_3 型のペロブスカイト酸化物が囲み、このペロブスカイト酸化物の外側を金属が囲む断面形状を有する超電導素体が形成され、この複数本に束ねた超電導素体の外側を金属体が囲む断面形状に形成されたものである。

作 用

本発明は、上記技術的手段により次のような作

用にはまだ完全には解明されておらず、不明な点も多い。また、この $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ を用いた線材化の試みもいくつか報告されているが、いまだ特性の安定性に問題があり、実用に十分供するまでのものはいまだ報告されていない。

発明が解決しようとする問題点

液体窒素温度77Kを超える臨界温度を示し、化学式 $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ で示される酸化物超電導体の線材化の試みは緒についたばかりであり、しかも酸化物超電導体に関する線材化は従来殆ど行われていなかったため、試作された超電導線はいまだ不安定で、十分にその特性が引き出されていなかった。また、この $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 型酸化物超電導体の超電導性の発現には異方性があり、その超電導性が結晶構造のa軸とb軸とで成す平面方向にのみ出現し、この面に垂直なc軸方向には出現しないため、線材化において、超電導性の発現するa-b軸平面と超電導線の軸方向が一致するように作製する必要があった。

本発明は、上記のような従来の問題点を解決す

用を有する。

すなわち、 ABO_3 型のペロブスカイト酸化物を介在させることにより、従来線材化が困難であった酸化物超電導体、特に化学式 $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ で示される酸化物超電導体を用い、その超電導性の発現するa-b軸平面を軸方向に一致させて容易に線材化することができる。

実施例

以下、本発明の実施例について図面を参照しながら詳細に説明する。

まず、本発明の第1の実施例について説明する。第1図および第2図は本発明の第1の実施例における超電導線を示し、第1図は横断面図、第2図は作製途中の一部斜視図である。

第1図に示すように本実施例の超電導線1は化学式 $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)で示される組成の物質からなる酸化物超電導体2の外周を ABO_3 型のペロブスカイト酸化物3が囲み、このペロブスカイト酸化物3の外周を金属体4が囲む断面形状に形成され、線材化されている。

次に本実施例の超電導線1の作製方法について説明する。

まず、第2図に示すように、例えばCu、若しくはAgからなる平板状の金属体4上に ABO_3 型ペロブスカイト酸化物3をスパッタ法によって形成した。この ABO_3 型ペロブスカイト酸化物3はAがLa, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Erの少なくとも1種か、もしくはこれらの一部がCa, Sr, Baの少なくとも1種で置換されたもの、BがMn, Fe, Co, Tiの少なくとも1種で置換された場合、その結晶系は立方晶系か、正方晶系に属し、その格子定数は 3.80\AA から 3.90\AA の間の値となる。例えば $La_{0.55}Sr_{0.5}CoO_3$ は立方晶に属し、 $a = 3.83\text{\AA}$ であり、これらは $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 型の酸化物超電導体2のa軸、あるいはb軸の格子定数にほぼ一致したもので、例えば、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ は $a = 3.82\text{\AA}$, $b = 3.89\text{\AA}$, $c = 1.168\text{\AA}$ であり、上記ペロブスカイト酸化物3の上に酸化物超電導体2を形成すると、c軸方向に成長した酸化物超電導体2が得

られ、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で仮焼し、粉碎した $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ の粉末を充填し、管状体の両端を密封した後、これを減面加工して $\phi 1\text{mm}$ の線材とし、その後 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理を行い、第1図に示す断面形状の超電導線1を作製した。この超電導線1を液体窒素によって冷却した結果、 94K で抵抗の低下が始まり、 87K で抵抗0となった。そして、液体窒素温度 77K での電流密度、 $600\text{A}/\text{cm}^2$ を得た。

次に本発明の第2の実施例について説明する。第3図は本発明の第2の実施例を示す横断面図である。

第3図に示すように本実施例の超電導線1は化学式 $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 1$) で示される組成の物質からなる超電導体2の外周を ABO_3 型のペロブスカイト酸化物3が囲み、このペロブスカイト酸化物3の外周を金属体4が囲み、超電導体2がその内周に金属体5を有する断面形状に形成され、線材化されている。

次に本実施例の超電導線1の作製方法について

やすく、特に配向したペロブスカイト酸化物2の上では非常に容易にc軸配向をさせることができる。

上記 ABO_3 型ペロブスカイト酸化物3のスパッタ条件として、例えば $La_{0.55}Sr_{0.5}CoO_3$ の場合、基板温度 $300^\circ\text{C} \sim 2 \times 10^{-2}\text{torr}$, Ar: O_2 比3:1, 入力電力 400W で基板である金属体4上にスパッタを行って(100)配向したペロブスカイト酸化物3の膜を得た。この薄膜は、入力電力を増すに伴い、アモルファス状から(110)配向膜、(110)と(100)の混合膜、(100)配向膜と変化する。また配向膜条件としては、ガス圧、基板温度の要因もあり、その(100)配向膜形成範囲はそれぞれ $10^{-3} \sim 10^{-1}\text{torr}$, $200\sim 600^\circ\text{C}$ の間である。

上記のようにペロブスカイト酸化物3を形成した平板状の金属体4をペロブスカイト酸化物3の面を内側にして、長尺端側が軸方向に沿うようにして管状にし、長尺端両端を溶接することにより、管状体を形成した。そして、この管状体の中空部

説明する。

まず、金属体4の内壁にペロブスカイト酸化物3を上記第1の実施例の場合と同様に形成するか、あるいはペロブスカイト酸化物3の溶融物を管状の金属体4に流し込むことにより、内壁部にペロブスカイト酸化物12の薄膜層を形成した。次に、上記管状体の中心に金属体5を配置し、金属体5とペロブスカイト酸化物3との間に、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で仮焼し、粉碎した $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ の粉末を充填し、管状体の両端を密封した。そして、減面加工を施し、線材化して $800\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理を行い、超電導線1を作製した。この超電導線1を液体窒素によって冷却した結果、上記第1の実施例と同様の特性が得られた。

次に本発明の第3の実施例について説明する。第4図は本発明の第3の実施例を示す横断面図である。第4図に示すように本実施例の超電導線1は化学式 $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ で示される組成の物質からなる超電導体2の外周を ABO_3 型のペロブスカイト酸化物3が囲み、このペロブスカイ

ト酸化物3の外周を金属体4が囲み、超電導体2がその内周に金属体5と、この金属体5を囲むABO₃型ペロブスカイト酸化物6とを有する断面形状に形成され、線材化されている。

次に本実施例の超電導線1の作製方法について説明する。

まず、金属体4の内壁にペロブスカイト酸化物3を上記第1、第2の実施例の場合と同様に形成した。次に金属体5の周囲にスパッタ法によりペロブスカイト酸化物6を形成するか、あるいはペロブスカイト酸化物熔融液中に金属体5を浸すことにより、金属体5の外周にペロブスカイト酸化物6を形成した。そして、金属体4とその内周のペロブスカイト酸化物3とからなる管状体の中心にペロブスカイト酸化物6を外周に形成した金属体5を配置し、ペロブスカイト酸化物3と6の間に、900～1000℃で仮焼し、粉碎した $M_{B=2}Cu_3O_{7-\delta}$ の粉末を充填し、管状体の両端を密封して減面加工を施した。そして、線材化したものを800～1000℃で熱処理を行って

以上述べたように本発明によれば、化学式 $M_{B=2}Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)で示される酸化物超電導体に隣接してABO₃型のペロブスカイト酸化物を介在させているので、従来、線材化が困難であった $M_{B=2}Cu_3O_{7-\delta}$ 型酸化物超電導体を用い、その超電導性の発現するa-b軸平面を軸方向に一致させて容易に線材化することができ、したがって安定性を改善し、その特性を向上させることができる。

4、図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の第1の実施例における超電導線を示し、第1図は横断面図、第2図は作成途中の一部斜視図、第3図は本発明の第2の実施例を示す横断面図、第4図は本発明の第3の実施例を示す横断面図、第5図は本発明の第4の実施例を示す横断面図である。

1……超電導線、2……超電導体、3……ペロブスカイト酸化物、4……金属体、5……金属体、6……ペロブスカイト酸化物、11……超電導素体、12……金属体。

超電導線1を作製した。この超電導線1を液体窒素によって冷却した結果、93Kで抵抗の低下が見られ、88Kで抵抗0となった。そして、液体窒素温度、77Kでの電流密度、1000A/cm²と良好な結果を得た。

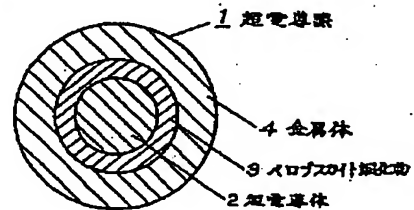
次に本発明の第4の実施例について説明する。

第5図は本発明の第4の実施例を示す横断面図である。

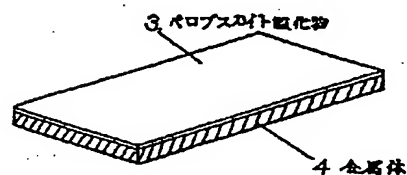
第5図に示すように本実施例の超電導線1は上記第1～第3の実施例に示すように作製し、減面加工を施す前の状態の超電導素体11（図示例は第1の実施例のもの）を複数本（図示例では7本）束ね、これらの外側を金属体12により囲み、この全体に減面加工を施し、800～1000℃で熱処理を行うことにより、複合化した超電導線1を作製した。この複合超電導線1を液体窒素によって冷却した結果、94Kで抵抗の低下が見られ、88Kで抵抗0となった。そして、液体窒素温度、77Kでの電流密度、900A/cm²を得た。

発明の効果

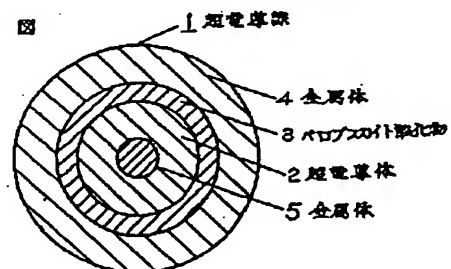
第1図



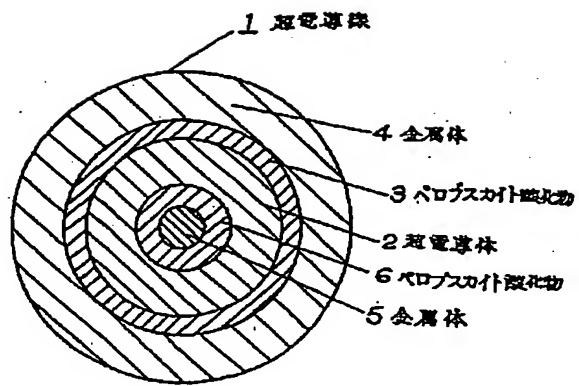
第2図



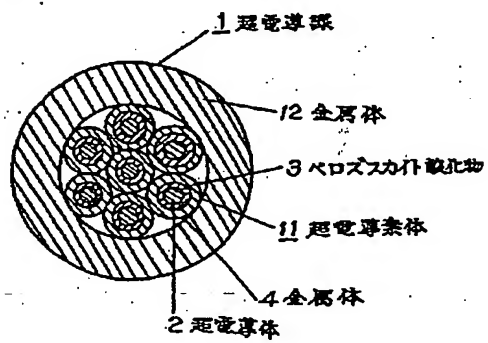
第3図



第 4 図



第 5 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.